

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-103815

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月9日

C 01 B 33/18

Z-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 SiO<sub>2</sub>微粉末等の連続製造装置

⑯ 特 願 昭61-245599

⑰ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑱ 発 明 者 船 橋 敏 彦 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 内 村 良 治 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 晓秀 外1名

### 明 細 書

1. 発明の名称 SiO<sub>2</sub>微粉末等の連続製造装置

2. 特許請求の範囲

1. 主としてSiO<sub>2</sub>系酸化物粉末からなる原料混合物を減圧非酸化性雰囲気中で熱処理することによりSiO<sub>2</sub>蒸気を発生させ、その後このSiO<sub>2</sub>蒸気を気相中で凝縮させてSiO<sub>2</sub>粉末として回収する装置であって、

上・下にそれぞれ原料供給系、副製品取出し系を接続してなる主反応塔内に、上下方向が予熱帯、均熱帯、冷却帯として作用するマッフルを設け、このマッフルの中央部均熱帯からは水平方向に突出するSiO<sub>2</sub>蒸気搬送用パイプを配設すると共にその搬送用パイプの他端にはSiO<sub>2</sub>粉末回収室を配設し、そして前記マッフルおよび搬送用パイプのまわりには発熱体を配設した構成を有するSiO<sub>2</sub>微粉末等の連続製造装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、SiO<sub>2</sub>微粉末等の連続製造に関するもので、主として0.1 μm以下の微細アモルファス状のSiO<sub>2</sub>粉末を連続的に製造し、併せて副次的にZrO<sub>2</sub>粉末などを得るための装置に関するものである。

かかるSiO<sub>2</sub>粉末は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiCといった近年非常に注目されているファインセラミックス粉末の原料となり得るものであり、とりわけ本発明の装置で得られるようなSiO<sub>2</sub>粉末は0.1 μm以下という微細なもので、極めて活性に富み、セラミックス合成用原料として工業的利用価値が非常に高い。(従来技術)

SiO<sub>2</sub>微粉末等の製造に関する従来技術として、例えば特公昭59-50601号公報に開示されているような、いわゆるSiO<sub>2</sub>と炭素、あるいは、SiO<sub>2</sub>と金属Siの混合物を1500℃以上の高温の減圧下で反応させてSiO<sub>2</sub>蒸気を発生させ、該SiO<sub>2</sub>蒸気を還元窒化また、還元炭化もしくは減圧した酸素雰囲気

内に断熱膨張で噴射させることにより、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のアモルファス状 $\text{SiO}$ 微粉末を得る方法およびそのための装置が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述した $\text{SiO}$ 微粉末等の製造に関する従来技術は、少量生産の場合であれば良いが、多量に製造しようとする、 $\text{SiO}$ 蒸気を搬送するための搬送用パイプが凝縮した $\text{SiO}$ によって閉塞したりする。しかも、断熱膨張で噴射させるためのノズルが $\text{SiO}$ 蒸気によって侵食されてノズルとしての役割を果たさなくなったり、反応物がノズルの部分に蓄積して閉塞してしまう場合もあり、この技術は真の意味で工業化・量産化に適した製造装置を提供するものとは云えない。

そこで、本発明者らは、 $\text{SiO}$ 微粉末等を製造する技術に関しての上記従来技術のもつ問題点が克服できると共に $0.1\mu\text{m}$ 以下という極めて微細な $\text{SiO}$ 微粉末の量産化に適した製造技術を、先に特願昭60-165676号として提案した。この発明の要旨を紹介すると、

$\text{SiO}$ 微粉末のみならずジルコニア粉末を連続的かつ効率的に製造し得るという要請に応えられる装置を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上述した要請に応えられる装置の開発を目指し、本発明者らは、 $\text{SiO}_2$ 粉末または $\text{SiO}_2$ 系酸化物原料と炭素含有物、および/または金属珪素粉末との原料混合物から $\text{SiO}$ 微粉末および $\text{ZrO}_2$ 粉末などの副製品を連続的に効率良く製造するための装置について種々検討した結果、堅型炉の形式を踏襲した次の事項を要旨構成とする手段が有効であることがわかった。

主として $\text{SiO}_2$ 系酸化物粉末からなる原料混合物を、減圧非酸化性雰囲気中で熱処理することにより $\text{SiO}$ 蒸気を発生させ、その後この $\text{SiO}$ 蒸気を気相中で凝縮させて $\text{SiO}$ 粉末として回収する装置であって、

上・下にそれぞれ原料供給系、副製品取出し系を接続してなる主反応塔内に、上下方向が予熱帯、均熱帯、冷却帯として作用するマッフルを設け、

第1に、 $\text{SiO}_2$ 系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を、 $0.1$ 気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理し、 $\text{SiO}$ の蒸気を発生させ、該 $\text{SiO}$ 蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ搬送し、 $\text{SiO}$ 粉末として回収することにより、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiO}$ 微粉末を製造すること、

第2に、 $\text{SiO}_2$ 系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を、 $0.1$ 気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理し、 $\text{SiO}$ の蒸気を発生させ、該 $\text{SiO}$ 蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ搬送し、 $\text{SiO}$ 粉末として回収する一方で、減圧熱処理された原料の残部をも別に回収すること、

そして第3に、上記各製造方法に適した製造装置を提供する点にあった。

本発明の目的はかかる本発明者らの提案にかかる特願昭60-165676号で提案した $\text{SiO}$ 粉末等の製造装置に関して、装入から排出までが減圧系で統一された連続化プロセスを提案することにより、

このマッフルの中央部均熱帯からは水平方向に突出する $\text{SiO}$ 蒸気搬送用パイプを配設すると共にその搬送用パイプの他端には $\text{SiO}$ 粉末回収室を配設し、そして前記マッフルおよび搬送用パイプのまわりには発熱体を配設した構成を有する $\text{SiO}$ 微粉末等の連続製造装置。

次に、上記装置について具体的に説明する。第1図は、本発明の代表的な構成例であり、原料の供給から主製品の反応残材である副製品の排出に至るまでが堅型炉の形式を有し、主反応塔が予熱帯、均熱帯、冷却帯となっていて、本発明で回収しようとする $\text{SiO}$ 微粉末は前記均熱帯から水平方向に1以上、より好ましくは複数個の $\text{SiO}$ 蒸気搬送用パイプを具えているものである。

図において、図示の符号1は、堅形減圧熱処理炉である主反応塔であって、この塔内軸方向(上下方向)には上部から予熱帯A、均熱帯B、冷却帯Cとなっているマッフル2が貫通するように配設してある。このマッフル2の上端塔外には、2個の装入用バルブ3a、3bを介在させた上・下原料

ホッパー4a, 4bからなる原料供給系が接続され、また該マッフル2の下端塔外には、副製品取出しシュート5、シールバルブ6、副製品回収室7からなる副製品取出し系が接続されている。

上記主反応塔1内には、マッフル2のまわり、特に予熱帯Aと均熱帯Bの領域、および該マッフル2の均熱帯B部から水平方向に突設した発生SiO蒸気の搬出用パイプ8, 9のまわりに発熱帯10が配設してある。

蒸気SiO蒸気の搬送用パイプ8, 9の遊端部には、それぞれSiO粉末回収室11, 12が気密に接続されており、この回収室11, 12下部にはSiO微粉末を外に抜き出すための排出用バルブ13が設けてある。なお、図示の14, はバグフィルター、15は排気用配管で、16, は排出用バルブである。

上記マッフル2の下端には、内部に充填しておく原料混合物を支持するための可動開閉ストッパー21があり、このストッパーを退避させると、マッフル2内に残留するSiO蒸気を抜き出した後の残材である副製品が落下し、シールバルブ6、副

製品回収室7を通してジルコニア粉末等の該副製品を抜き出すことができる。

なお、図示の符号17, 18は、非酸化性ガス注入口で、SiO蒸気のキャリアガスとなり、最終的にはフィルターを通り排気用配管15を経てロータリーポンプ等を用いる真空排気装置に吸引される。また、上記マッフル2は発生したSiO蒸気から発熱体10を保護するのに有効であり、19は発熱体空間部分の排気用配管、20はバグフィルターの逆洗用のガス注入口である。

上述した説明において、発熱体10は黒鉛質の棒状のものを配設する形式を好適例とし、主反応室を構成する炉体は水冷ジャケットを配設した形式、マッフル2およびSiO搬送用パイプ8, 9の材質としては黒鉛系、SiC系のものが好適であり、さらに炉壁には黒鉛系等の断熱材を用いるのが好適である。

(作用)

さて、課題解決のために採用した上記製造装置によって、SiO微粉末を製造する方法について以

下にその具体的内容を説明する。

本発明製造装置に使用するSiO<sub>2</sub>系原料粉末としては、特に限定されないが、SiO蒸気を効率良く発生させるために、微細な粉末の方が望ましい。また、得られるSiO微粉末を高純度に維持するために、使用するSiO<sub>2</sub>粉末も高純度のものの方が良い。例えば天然の高純度石英粉末や水ガラスに酸あるいは炭酸ガスを反応させて製造される：いわゆる湿式法によるSiO<sub>2</sub>粉末などが好適である。その他、SiO<sub>2</sub>を含む酸化物粉末が原料として有効である。例えば、SiO<sub>2</sub>を含む酸化物としては、ジルコン(ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>)粉末、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)粉末、ワラストナイト(CaO・SiO<sub>2</sub>)粉末などがある。さらにはこうした成分を含有する酸化物のガラス粉末も使用可能である。

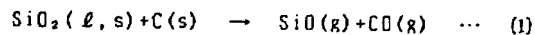
上記SiO<sub>2</sub>系原料に対しては炭素含有物を混合するが、炭素含有物としては石油コークスや石炭ピッチ、カーボンブラック、各種有機樹脂などいずれを用いてもよい。また、炭素含有物のかわりに金属珪素粉末を用いても同様であり、そして炭素

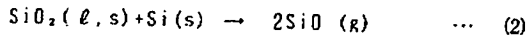
含有物と金属珪素粉末を同時に混合しても同様である。

これらの原料混合粉は、上記原料ホッパー4aから装入用バルブ3a, 3bを介してガス置換室となる下部原料ホッパー4bを経て、マッフル2内に連続的に装入され、マッフル2内に充填された状態となる。

次に、マッフル2内に充填されたSiO<sub>2</sub>系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合粉末、又はそれらの成形体は0.1気圧以下の非酸化性雰囲気下の減圧下に保持され、発熱体10の作用により1300~2000℃の温度範囲に加熱する熱処理を受ける。マッフル2内の雰囲気圧力は、効率的にSiO蒸気を発生させるために、0.1気圧以下にするのが好適である。

かようにして熱処理を行うと、SiO<sub>2</sub>粉末と炭素含有物、あるいは金属Si粉末とを混合しているため、下記(1), (2)式により、それぞれ反応が進行し、SiO蒸気が発生する。





(1)式の反応を1気圧で継続して進行させるために必要な熱力学的温度は、1750℃以上である。ところが、上記したように原料の供給から排出までのプロセスを減圧雰囲気によれば、(1)式の反応を進行させるために必要な熱力学的な温度は、例えば0.1気圧下では1640℃、0.01気圧下では1540℃となり、圧力を1桁下げれば、反応に必要な熱処理温度は100℃前後低下する。このことから(1)、(2)式の反応を減圧下で行えば、低温度、短時間で熱処理ができ、SiO蒸気を効率良く発生させることができる。

上述の如き減圧熱処理条件下の主反応塔のマッフル2内でSiO蒸気を発生させるが、さらに本発明装置は、熱処理の際に、ガス注入口17、18から非酸化性ガスを減圧熱処理のための炉の中を導入し、炉内で発生したSiO蒸気を気相中で凝縮させると同時に気密下で加熱保温された状態の搬送用パイプ8…を経て、SiO粉末回収室11内へ搬送し、SiO粉末として回収する。このときガス注入口17、

18を通り外部より炉内に導入する非酸化性ガスとしては、 $\text{N}_2$ 、Ar、CO、 $\text{H}_2$ などのガスが好適である。こうした非酸化性ガスを外部から導入する理由には以下の三つの目的がある。

- ① SiO蒸気を効率良く被熱処理物から搬送除去させる。
- ② SiO蒸気を急冷することによって気相から急速に凝縮させてSiOを超微粉化させる。
- ③ 生成したSiO微粉末を気流に乗せて粉末回収装置まで搬送させる。

このSiO微粉末の製造方法に關しての従来技術である特公昭59-50601号公報によれば、SiO蒸気を先細ノズル、または末広ノズルを用いて0.6～数マッハの速度でノズルから噴射し、断熱膨張させることによって急冷し、SiO微粉末を得るとある。しかし、本発明装置によると、かような製造技術および製造装置上の繁雑さなしに、単に外部から炉内に非酸化性ガスを導入することにより、発生したSiO蒸気を気相中でそのまま凝縮・搬送させ、容易にSiO微粉末を製造することが可能で

ある。

なお、非酸化性ガスを注入する目的は、前述の①～③が上げられるが、SiO蒸気からのSiO粉末の生成の過程については、SiO蒸気的被熱処理物からの発生と同時に、注入した非酸化性ガスの急冷作用によりSiO微粉末が気相中凝縮により生成すると考えられる。そして、以上の過程で発生したSiO微粉末は前記非酸化性ガスの気流に乗せてSiO粉末回収室11まで搬送させた後、排出用バルブ13、16から取出し、一方ガスについてはバグフィルター14を経由させて排気用配管15を通じて排気する。

一方、マッフル2下端からはストッパー21を進退させながらジルコニア粉末等の副製品を取出す。  
(実施例)

$\text{SiO}_2$ 含有量99.5%の $\text{SiO}_2$ 粉末および $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ の合計含有量が99.0%のジルコン粉末と石炭ピッチとから、 $\text{SiO}_2$ と石炭ピッチ中の固定炭素量との混合モル比(C/ $\text{SiO}_2$ )が1.0となるように均一に混合し、原料混合物を得た。これらの原料混合物を

第1図に示した装置を用いて第2図に示した温度・圧力パターンにて熱処理を行った。その結果、SiO粉末回収室からは粒径が0.1μm以下のSiO微粉末が収率70%以上で大量に得られた。

一方、副製品回収室には、99%以上の高純度ジルコニア粉末が高収率で大量に製造できた。  
(発明の効果)

以上述べたように本発明製造装置によれば、 $\text{SiO}_2$ 系原料と、炭素含有物または金属珪素粉末とからなる原料混合物から、SiO微粉末のみならずSiO微粉末と原料中に含まれる成分である酸化物粉末(例えばジルコニア粉末)を、連続的に効率良く区別して取出し得る形で製造できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明装置の断面図、

第2図は、実施例で採用した熱処理時のヒートパターンの説明図である。

- 1…主反応塔                      2…マッフル  
3a, 3b…装入用バルブ  
4a…上原料ホッパー

- 4b...下原料ホッパー  
 5...排出シュート 6...シールバルブ  
 7...副製品回収室  
 8,9...搬送用パイプ (SiO<sub>2</sub> 蒸気)  
 10...発熱体 11,12...SiO<sub>2</sub> 粉末回収室  
 13,16...排出用バルブ  
 14,14'...バルブフィルター  
 15...排気用配管  
 17,18...ガス注入口 (非酸化性)  
 19...排気用配管  
 20...逆洗用ガス注入口  
 21...ストッパー

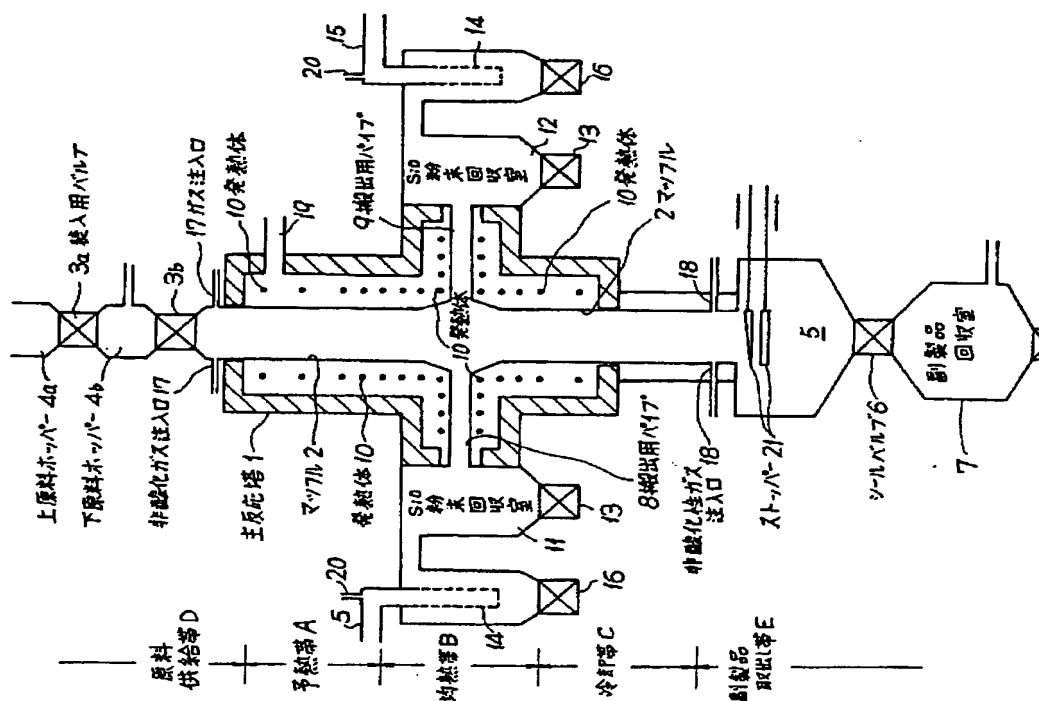
特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人弁理士 杉村 曉 秀

同 弁理士 杉村 興 作



第1図



第 2 図

